

# Abstract

---

Understanding the properties of graphene is of essential interest when designing novel graphene nanocomposites with improved mechanical and electrical properties. In this thesis a computational analysis is presented of several properties of graphene varying from intrinsic properties such as mechanical properties, via solubility to the interaction with polymers as occurring when being incorporated in nanocomposites.

In the first part of the thesis, we elaborated on the intrinsic mechanical properties of periodic (infinite) and non-periodic (finite) model systems of graphene using semi-empirical and density functional theory (DFT) methods. The internal forces are calculated and the Young's modulus is predicted for a finite graphene sheet when external strain is applied to the system. These findings are in good agreement with the previous theoretical and experimental results reported in the literature (Young's modulus values of about 1 TPa). In addition, the influence of the presence of a single vacancy and an oxygenated vacancy on the mechanical properties of graphene has been analysed. Our results indicate that when applying the deformation locally onto the system, higher local stress can be induced, as confirmed by Finite Element Analysis. The unit-cell size and shape dependence as well as the directional dependency of the mechanical properties have also been investigated. Additionally, finite-element simulations have been performed to find a homogeneous equivalent isotropic transverse material for single-layer graphene, in order to reproduce its mechanical behaviour in both tensile and bending solicitations. Also, we predict the out-of-plane Young's modulus (perpendicular to the basal plane) and the out-of-plane shear modulus of double-layer graphene. These values are discussed in the context of the corresponding values of graphite.

In the second part of the thesis, thermodynamic stability of graphene against stacking in the gas phase and in different solvents (N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and water) has been investigated using the semi-empirical PM6 method combined with supermolecular approach, and with periodic boundary conditions using Density Functional Theory. The results imply that functionalization of graphene can decrease the stacking energy both in the gas phase and in solutions. The solvation free energy is only slightly affected by the dielectric constant ( $\epsilon$ ) of the solvent.

In the third part of the thesis, the interaction of pristine graphene (PG) and graphene oxide (GO) with a series of functional groups, representative of the functionalised building blocks of diverse polymers, and attached to aliphatic and aromatic chains is analysed using the semi empirical methods and density functional theory calculations with empirical dispersion corrections. Functional groups include alkyl, hydroxyl, aldehyde, carboxyl, amino and nitro groups and the binding energies of these groups

with graphene derivatives (PG and GO) are determined. In order to highlight the influence of polymer structures/conformations, on top of that their functional groups, the noncovalent interaction of three polymers, polyethylene (PE), polystyrene (PS) and polyvinylidene fluoride (PVDF) with pristine graphene are also studied at the PM6 level. Our calculations indicate that although all polymers exhibit evident attractive interactions with the graphene sheet, the overall interaction is strongly influenced by the specific polymer structure. For three main conformations of PVDF (the so-called  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  conformations), we find that, although the  $\alpha$ -conformer with a trans-gauche-trans-gauche (TGTG') conformation is the lowest energy conformer, the  $\beta$ -conformation of PVDF with the hydrogen atoms facing the graphene ("F-up") has the strongest interaction with the graphene surface among the polymers under consideration. Taken together, these findings allow the prediction of suitable polymers for reinforcing mechanical and electrical properties of graphene.

Finally, the structural and morphological properties of three polymer/graphene nanocomposites, namely PE, PS and PVDF have been studied in a molecular dynamics approach. The structural aspects of polymer chain dynamics on the graphene surface have been characterized by pair correlation functions (PCF). In addition, the influence of the temperature on the graphene/polymer interactions has been analysed for these three polymer/graphene nanocomposite systems. The results indicate that graphene induces order in both the PE and PVDF systems by providing a nucleation site, whereas the PS system remains disordered. Heating the nanocomposites has been shown to have a reinforcing effect on the interactions between graphene and polymers, whereas the self-interactions of polymer chains are weakened by increasing temperature.

---

# Samenvatting

---

Het begrijpen van de eigenschappen van grafen is van essentieel belang bij het ontwerp van grafen-nanocomposieten met verbeterde mechanische en elektrische eigenschappen. In deze thesis wordt een computationele analyse voorgesteld van verschillende eigenschappen van grafen, gaande van mechanische eigenschappen, over oplosbaarheid tot de interactie met polymeren wanneer grafen wordt ingebracht in nanocomposieten.

In een eerste deel van dit werk worden de mechanische eigenschappen van grafen bestudeerd, gebruik makend van zowel niet-periodieke (eindige) als periodieke (oneindige) modelsystemen, tezamen met semi-empirische en dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) berekeningsmethoden. Hierbij worden de interne krachten en de Young's modulus berekend voor een eindig grafenblad wanneer een externe kracht op het systeem wordt uitgeoefend. De bekomen resultaten en conclusies zijn in goede overeenstemming met theoretische en experimentele resultaten uit de literatuur, waarbij een Young modulus van om en bij de 1 TPa werd vooropgesteld. Vervolgens werd de invloed van één enkel atoomdefect en een geoxygeneerde vacante plaats in het materiaal op deze mechanische eigenschappen bestudeerd. De resultaten tonen hierbij aan dat aanbrengen van een lokale vervorming op het systeem een lokale spanning tot gevolg heeft, wat tevens bevestigd werd door een eindige-elementen analyse. Tevens werd, in het geval van de periodieke berekeningen, het belang van de grootte en vorm van de eenheidscel onderzocht, alsook de richtingsafhankelijkheid van de mechanische eigenschappen. Eindige-elementen simulaties werden uitgevoerd teneinde een equivalent homogeen isotroop transversaal materiaal voor enkele-laag grafen terug te vinden, teneinde het mechanisch gedrag in rek- en buigvervormingen te reproduceren. Tenslotte wordt een voorspelling voorgesteld voor de uit-het-vlak Young modulus (loodrecht op het grondvlak) en de uit-het-vlak schuifmodulus van dubbel-laag grafen. Deze waarden worden vergeleken met de overeenkomstige waarden voor grafiet.

De studie van de thermodynamische stabiliteit van grafen t.o.v. stapeling staat centraal in het tweede gedeelte van dit werk. Deze stabiliteit werd zowel in de gasfase als in verschillende oplossingen (N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylsulfoxide en water) geanalyseerd met de semi-empirische PM6 methode, gebruik makend van een supermolecule en periodieke aanpak. De resultaten tonen aan dat functionalisatie van grafen de stapelingsenergie doet afnemen, dit zowel in de gasfase als in oplossing. De vrije energie van oplossing wordt weinig beïnvloed door de diëlektrische constante van het solvent.

In het derde gedeelte van de thesis wordt de interactie van grafen en grafenoxide met een aantal modelsystemen, met centraal een alifatisch of aromatisch deel, representatief voor de bouwstenen van verschillende polymeren, bestudeerd, gebruik

makend van semi-empirische en DFT berekeningen met empirische dispersiecorrecties. De functionele groepen beschouwd in deze modelsystemen zijn alkyl, hydroxyl, aldehyde, carboxyl, amino en nitrogroepen. De bindingsenergieën van deze groepen met grafeen en grafeenoxide werden berekend. Teneinde de invloed van polymeerstructuren en -conformaties na te gaan bovenop dat van de functionele groepen werden de niet-covalente interacties van drie polymeren, polyethyleen (PE), polystyreen (PS) en polyvinylideen fluoride (PVDF) met grafeen bestudeerd op het PM6 berekeningsniveau. Onze berekeningen tonen aan dat alle polymeren attractieve interacties met grafeen vertonen en dat deze interacties sterk afhankelijk zijn van de specifieke polymeerstructuur. Voor PVDF wordt tevens teruggevonden dat, ondanks het feit dat het  $\alpha$  conformeer met een trans-gauche-trans-gauche (TGTG') het laagste energie conformeer is van de drie belangrijkste conformaties van dit polymeer (de zogenaamde  $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$  conformaties), de  $\alpha$  conformatie van PVDF waarbij de waterstofatomen naar het grafeenblad gericht zijn (aangeduid als "F-up") de sterkste interactie vertoont met grafeen van alle bestudeerde polymeren. Concluderend kan hier gesteld worden dat onze bevindingen toelaten een voorspelling te maken van geschikte polymeren voor het versterken van de mechanische en elektrische eigenschappen van grafeen.

Als laatste onderdeel van dit werk werden de structurele en morfologische eigenschappen van drie grafeen/polymeer nanocomposieten (deze van PE, PS en PVDG) bestudeerd gebruik makend van een moleculaire dynamica aanpak. De structurele eigenschappen van de polymeerketendynamica op het grafeen oppervlak werden gekarakteriseerd gebruik makend van zogenaamde paar-correlatiefuncties (PCF). Tevens werd voor deze drie systemen de invloed van de temperatuur op de grafeen/polymeer interacties nagegaan. Het blijkt dat grafeen orde induceert in zowel de PE als de PVDF systemen door het verschaffen van een nucleatiesite, terwijl het PS systeem ongeordend blijft. Het opwarmen van de nanocomposieten blijkt dus de interacties tussen het polymeer en grafeen te versterken, terwijl de zelfinteracties tussen de polymeren onderling verzwakt worden.